

PCT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 06 December 2000 (06.12.00)	
International application No. PCT/EP00/03401	Applicant's or agent's file reference PAT99141PCT
International filing date (day/month/year) 14 April 2000 (14.04.00)	Priority date (day/month/year) 06 May 1999 (06.05.99)
Applicant ALLARD, Euring, Maxime et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
10 November 2000 (10.11.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer F. Baechler Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference PAT9914PCT	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;">FOR FURTHER ACTION</div> <div style="width: 55%;">see Notification of Transmittal of International Search Report (Form PCT/ISA/220) as well as, where application, item 5 below.</div> </div>
International application No. PCT/EP 00/03401	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;">International filing date (day/month/year) 14/04/2000</div> <div style="width: 55%;">(Earliest) Priority Date (day/month/year) 06/05/1999</div> </div>
Applicant BASF COATING AG	

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 3 sheets.

☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. ☐ Certain claims were found unsearchable (See Box I)
2. ☐ Unity of invention is lacking (See Box II)
3. ☐ The international application contains disclosure of a nucleotide and/or amino acid sequence listing and the international search was carried out on the basis of the sequence listing

☐ filed with the international application.
☐ furnished by the applicant separately from the international application.
☐ but not accompanied by a statement to the effect that it did not include matter going beyond the disclosure in the international application as filed
☐ transcribed by this Authority.
4. With regard to the title,

☒ the text is approved as submitted by the applicant
☐ the text has been established by this Authority to read as follows:
5. With regard to the abstract,

☒ the text is approved as submitted by the application
☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box III. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.
6. Figure No.

☐ as suggested by the applicant ☐ None of the figures
☐ because the applicant failed to suggest a figure.
☐ because this figure better characterizes the invention.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family member

International application No.
PCT/EP00/03401

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9955785	A	04-11-1999	DE 19818735 A	28-10-1999
			EP 0991727 A	12-04-2000
US 4607084	A	19-08-1986	DE 3679051 D	06-06-1991
			EP 0228854 A	15-07-1987
			JP 2697722 B	14-01-1998
			JP 8319331 A	03-12-1996
			JP 2605263 B	30-04-1997
			JP 62146912 A	30-06-1987
			CA 1237233 A	24-05-1988
			DE 3567661 D	23-02-1989
			EP 0168173 A	15-01-1986
			JP 2045863 C	25-04-1996
			JP 7074259 B	09-08-1995
			JP 61004719 A	10-01-1986
			JP 7206975 A	08-08-1995
DE 19709560	C	07-05-1998	AU 6829098 A	29-09-1998
			WO 9840170 A	17-09-1998
			EP 0968059 A	05-01-2000
JP 06286008	A	11-10-1994	KEINE	
EP 0753358	A	15-01-1997	IT T0950574 A	07-01-1997

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP00/03401

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPK 7 C09D4/00 C09D/06 C09D/175/14 C08J7/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation search (classification system followed by classification symbols)

IPK 7 C09D C08J C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data based consulted during the international search (name of data based and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 99 55785 A (HERBERTS GMBH & CO KG ;FLOSBACH CARMEN (DE); LOEFFLER HELMUT (DE);) 4. November 1999 (1999-11-04) Beispiele Claims ---	1-3 -
X	US 4 607 084 A (MORRIS DECEASED WILLIAM J) 19. August 1986 (1986-08-19) Beispiele Claims ---	1-3
X	DE 197 09 560 C (HERBERTS GMBH) 7. Mai 1998 (1998-05-07) Beispiele Claims --- -/-	1-3
X	Future documents are listed in the continuation of Box C	X See patent family annex.
*	Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to person skilled in the art.
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O"	document referring to an oral disclosure, use exhibition or other means	
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
19. June 2000		28/06/2000
Name and mailing address of the ISA/		Authorized officer
Euroilisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70)340-2040 Tx 31 651 epo nl, Fax (+31-70)340-3016		Pollio, M.

C(Continuation). DOCUMENT CONSIDERED TO RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 01, 28. Februar 1995 (1995-02-28) & JP 06 286008 A (ISUZU MOTORS LTD; OTHERS: 01), 11. Oktober 1994 (1994-10-11) Zusammenfassung</p> <p>Summary</p> <p>---</p>	1-12
A	<p>EP 0 753 358 A (FIAT AUTO SPA) 15. Januar 1997 (1997-01-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	1-12

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 10 JUL 2001

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

T 6

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts PAT99141PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/03401	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 14/04/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 06/05/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C09D4/00		
Anmelder BASF COATINGS AG et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 7 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☒ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 10/11/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 06.07.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Lux, R Tel. Nr. +49 89 2399 8593 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-34 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-12 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-12
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-12
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	

**2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt**

VI. Bestimmte angeführte Unterlagen

1. Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

und / oder

2. Nicht-schriftliche Offenbarungen (Regel 70.9)

siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Aufgrund der Unklarheit von Anspruch 1 (siehe Abschnitt VIII.) ist eine vollständige, abschließende Prüfung der Neuheit und der erfinderischen Tätigkeit des Anmeldungsgegenstandes derzeit nicht möglich.

Nach derzeitiger Auffassung ist der Anmeldungsgegenstand gegenüber D2 (US-A-4 607 084) und D3 (DE-A-19 709 560) weder neu noch erfinderisch.

Ganz generell umfaßt Anspruch 1 folgende zwei Alternativen I. und II.

- I.: Beschichtungsstoff enthaltend Bestandteil (a1) mit den Gruppen (a11) und (a12) und Bestandteil (a2) mit den Gruppen (a21) und (a22), d.h. (a1) und (a2) könnten auch identisch sein (der Ausdruck "komplementär" schließt die Möglichkeit (a12)=(a22) nicht aus, es muß nur eine thermische Vernetzung möglich sein und daher gilt: (a1)=(a2), wie es aus Seite 14, Zeilen 11/12 und dem Beispiel hervorgeht) und somit ist im einfachsten Fall nach Variante I. nur ein Bindemittel im Beschichtungsstoff enthalten das funktionelle Gruppen für eine thermische und für eine strahlungsinduzierte Vernetzung enthält;
- II.: Beschichtungsstoff enthaltend Bestandteil (a1) nur mit den Gruppen (a11), Bestandteil (a2) mit den Gruppen (a21) und (a22) und Bestandteil (a7); somit enthält der Beschichtungsstoff nach Variante II. mindestens drei verschiedene Bindemittel.

Die Dokumente D2 und D3 beschreiben Beschichtungsstoffe (siehe Beispiele und/oder Ansprüche), die aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung im weitesten Sinne thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar sind.

D2 offenbart durch aktinische Strahlung härtbare Zusammensetzungen. Obwohl die Möglichkeit gleichzeitiger thermischer Vernetzungsreaktionen in D2 nicht explizit angesprochen wird, so ist den Beispielen doch zu entnehmen, daß in den Bindemitteln ein prozentual geringer Anteil freier, funktioneller Gruppen vorhanden ist, der auch eine thermisch induzierte Vernetzung ermöglichen sollte.

Die in D3 offenbarten Zusammensetzungen enthalten eine thermisch härtbare Komponente (A) und eine durch energiereiche Strahlung härtbare Komponente (B).

Neuheit der Varianten I. und II. ist auch nicht gegeben gegenüber der auf Seite 27 von D6 (WO98/40171) beschriebenen Zusammensetzung von Beispiel 2. Auch dieses Beschichtungsmittel ist thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar, denn es enthält neben dem Reaktivverdünner HDDA und anderer Additive die Hauptbestandteile Laromer 8777 (entspricht der Komponente (a1) ohne die Gruppe (a12)), Laromer PO84F (entspricht der Komponente (a7)) und Ebecryl 5129 (entspricht sowohl der Komponente (a1) als auch (a2)). In diesem Beispiel ist also eine Mischung aus (a1)+(a2)+(a7) vorbeschrieben.

Zu Punkt VI

Bestimmte angeführte Unterlagen

Bei Eintritt in die regionale Phase wird das Dokument D1 (WO99/55785) von Bedeutung für die Neuheitsfrage sein.

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Der Wortlaut von Anspruch 1 ist aus folgenden Gründen extrem unklar (Art. 6 PCT):

Die unter (a12) definierte(n) funktionelle(n) Gruppe(n) sind aufgrund des Ausdrucks "gegebenenfalls" (Seite 35, Zeile 10) im Bestandteil (a1) nicht zwingend vorhanden, also nur optional.

Der Bestandteil (a2) soll nun aber neben (a21) mindestens eine funktionelle Gruppe (a22) enthalten, die mit besagter/besagten "abwesender/abwesenden" Gruppe(n) thermisch vernetzbar sein soll. Wie der Fachmann nun die Gruppe (a22) auswählen soll, die mit sozusagen "Nichts" thermisch vernetzbar ist, ist diesseits nicht nachvollziehbar. Mit anderen Worten, die funktionelle(n) Gruppe(n) (a22) ist/sind folglich überhaupt nicht definiert.

Selbst unter der Voraussetzung, daß (a1) die Gruppe (a12) trägt, ist aufgrund jeglichen Fehlens eines oder mehrerer strukturellen Merkmals(e) für (a12) und/oder (a22) das einzig vorhandene Merkmal, wonach beide Gruppen miteinander thermisch vernetzbar sein sollen, für eine klare, nacharbeitbare Definition unzureichend.

Wie gesagt, ist in Anspruch 1 nur gefordert, daß (a12) und (a22) miteinander eine thermische Vernetzungsreaktion eingehen, wobei nicht einmal die Temperatur, ab der diese Reaktion eintritt (siehe z.B. Seite 31, Zeilen 10/11), festgelegt ist.

Da der Fachmann nicht weiß, wie -falls überhaupt vorhanden- (a12) bzw. (a22) aussehen muß (welche strukturelle Merkmale vorliegen), kann er auch keine Auswahl der jeweils komplementären, zur thermischen Vernetzung geeigneten Gruppe treffen.

Unter Berücksichtigung der gesamten Lehre der Anmeldung, insbesondere des experimentellen Teils, wird auch stark bezweifelt, daß absolut jede Kombination von zwei miteinander thermisch vernetzbaren Gruppen bzw. jede beliebige Kombination von (a1) mit (a7) zum gewünschten Erfolg führen, also die gestellte Aufgabe über den gesamten beanspruchten Bereich gelöst werden kann. Es scheint vielmehr so zu sein, daß nur ganz bestimmte Kombinationen funktioneller Gruppen (a12)/(a22) funktionieren (vgl. Übersicht komplementärer Gruppen auf den Seiten 8-10 und Beispiel 1).

Diese Unklarheit wird auch nicht durch die am Ende von Anspruch 1 definierte Maßgabe, daß bei Fehlen der Gruppen (a12) in (a1) ein thermisch härtbarer Bestandteil (a7) vorhanden sein muß (Variante II.), beseitigt.

Weder die chemische Struktur noch die erforderliche Menge von (a7) bzw. das Mengenverhältnis von (a2) zu (a7) sind festgelegt und somit ist der gesamte Wortlaut, insbesondere die Definition von (a2), absolut vage. Da (a7) nicht definiert ist, kann auch nicht eine entsprechende Gruppe (a22) ausgewählt werden. In diesem Zusammenhang ist auch festzustellen, daß nicht festgelegt ist, ob eine thermische Vernetzung zwischen (a22) und (a7) (ab welcher Temperatur auch immer), also zwischen (a2) und (a7) möglich ist und/oder tatsächlich eintritt.

Eine thermische Vernetzbarkeit ist nur für die Gruppen (a12) und (a22) gefordert.

Außerdem geht aus der Beschreibung hervor, daß die folgenden Merkmale für die Definition der Erfindung wesentlich sind:

- (1) Die Bestandteile (a1) und (a2) sind oligomer oder polymer (siehe Seite 10, Zeile 26 und Seite 14, Zeilen 13/14) und
- (2) bei der Komponente (a7) handelt es sich um bestimmte Polymere (Seite 21, Zeilen 13-26), die nicht thermisch härtbar sind aufgrund ihrer chemischen Struktur, sondern nur in Anwesenheit eines Vernetzungsmittels (Seite 21, Zeile 11) und die in untergeordneten Mengen von weniger als 40 Gew.-% anwesend sind (Seite 21, Zeilen 1-8).

Da der unabhängige Anspruch 1 diese Merkmale nicht enthält, entspricht er nicht dem Erfordernis des Artikels 6 PCT in Verbindung mit Regel 6.3 b) PCT, daß jeder unabhängige Anspruch alle technischen Merkmale enthalten muß, die für die Definition der Erfindung wesentlich sind.

Es ist auch nicht ersichtlich, ob die wesentlichen Bestandteile (a1), (a2) und (a7) in beliebigen Mengenverhältnissen eingesetzt werden können, d.h. ob dieses Merkmal erfindungswesentlich ist (vgl. Seite 11, Zeile 20, Seite 14, Zeile 18 und Seite 21, Zeilen 6-8)?

Die Verfahrensansprüche 6 und 10 sind ebenso unklar, da nicht definiert ist, wie die Aushärtung der Primärschicht bzw. der Klarlackschicht zu erfolgen hat. Es ist nicht ersichtlich ob nur eine thermische Härtung (bei welchen Temperaturen?) bzw. nur eine Härtung mit aktinischer Strahlung ausreicht, oder ob beide Härtungsvarianten zur Lösung der gestellten Aufgabe erforderlich sind (siehe Seite 31, Zeilen 19-27)? Entsprechend der Lehre des einzigen Beispiels sowie der Seite 32, Zeile 17 und der Seite 33, Zeile 1 scheinen beide Härtungstypen erforderlich zu sein.

Die Information auf Seite 27, Zeilen 4/5 ist obskur. Es ist nicht klar, ob noch andere Möglichkeiten für (a7) existieren.

Hinsichtlich des einzigen Beispiels dieser Anmeldung stellt sich auch die Frage, ob die auf Seite 34 beschriebene Zusammensetzung tatsächlich der in Anspruch 1 definierten Erfindung entspricht, also erfindungsgemäß ist.

Wie der Seite 13, Zeile 24 und 26 entnommen werden kann, sind Ebecryl 5129 und Roskydal LS 2545 Beispiele für polyfunktionelle (?) Urethanacrylate (a1), wogegen Desmophen (welcher Typ?) wohl als Beispiel für den Bestandteil (a7) zu verstehen ist? Es ist nicht erkennbar, welche Komponente den Bestandteil (a2) darstellt und warum.

Applicant's or agent's file reference PAT99141PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/03401	International filing date (day/month/year) 14 April 2000 (14.04.00)	Priority date (day/month/year) 06 May 1999 (06.05.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C09D 4/00, 4/06, 175/14, C08J 7/04		
Applicant BASF COATINGS AG		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>7</u> sheets, including this cover sheet. <input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability, citations and explanations supporting such statement VI <input checked="" type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 10 November 2000 (10.11.00)	Date of completion of this report 06 July 2001 (06.07.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/03401

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

☒ the international application as originally filed

☒ the description:

pages 1-34, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

☒ the claims:

pages 1-12, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

☐ the drawings:

pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

☐ the sequence listing part of the description:

pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item. These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).

☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).

☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

☐ contained in the international application in written form.

☐ filed together with the international application in computer readable form.

☐ furnished subsequently to this Authority in written form.

☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.

☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.

☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____

☐ the claims, Nos. _____

☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/03401

VI. Certain documents cited

1. Certain published documents (Rule 70.10)

Application No.
Patent No.

Publication date
(day/month/year)

Filing date
(day/month/year)

Priority date (valid claim)
(day/month/year)

2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

Kind of non-written disclosure

Date of non-written disclosure
(day/month/year)

Date of written disclosure
referring to non-written disclosure
(day/month/year)

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	1-12	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-12	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Due to the lack of clarity in Claim 1 (see Box VIII) it is not possible to make a complete and final examination of novelty and inventive step of the subject matter of the application at this time.

In the opinion of the Examining Authority, the subject matter of the application is not novel or inventive in relation to D2 (US-A-4 607 084) and D3 (DE-A-19 709 560). In general terms, Claim 1 covers the two alternatives I and II which follow.

I.: coating substance containing the component (a1) with the groups (a11) and (a12) and the component (a2) with the groups (a21) and (a22), i.e. (a1) and (a2) might also be identical (the expression "complementary" does not exclude the possibility that (a12)=(a22) that it must only be a thermal cross-linking and therefore applies: (a1)=(a2), as shown on page 14, lines 11/12 and the example) and thus in the most simple case as in variant I. only one binding agent is included in the coating substance that contains functional groups for a thermal and a radiation-induced cross-linking;

II.: coating substance containing the component (a1) only with the groups (a11), the component (a2) with the groups (a21) and (a22) and the component (a7); the

coating substance as in variant II thus contains at least three different binding agents.

D2 and D3 describe coating substances (see examples and/or claims) that can be cured due to their chemical composition in the broadest sense thermally and by actinic radiation.

D2 discloses compositions curable by actinic radiation. Although the possibility of simultaneous thermal cross-linking reactions is not explicitly discussed in D2, the examples show that in the binding agents there is a smaller proportion with respect to percentage of free, functional groups, which proportion should also make thermally induced cross-linking possible.

The compositions disclosed in D3 contain a thermally curable component (A) and a component (B) curable by high-energy radiation. The variants I. and II. do not involve novelty as compared with the composition described on page 27 of D6 (WO98/40171) of Example 2. This coating agent can also be cured thermally and by actinic radiation since in addition to the reactive thinner HDDA and other additives it contains the main component laromer 8777 (this corresponds to the components (a1) without the group (a12)), laromer PO84F (this corresponds to the component (a7) and Ebecryl 5129 (this corresponds to the component (a1) and (a2)). A mixture of (a1)+(a2)+(a7) is therefore described in this example.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

P/EP 00/03401

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: VI

On entry into the national phase, D1 (WO99/55785) will be important for novelty.

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

The wording of Claim 1 is extremely unclear for the following reasons (PCT Article 6).

The functional group(s) defined in (a12) are not obligatory in the component (a1), that means only optional, due to the expression "optionally" (page 35, line 10).

However, apart from (a21) the component (a2) is meant to include at least one functional group (a22) that should be thermally cross-linkable with the said "absent" group(s). The Examining Authority cannot understand how a person skilled in the art is meant to choose the group (a22) that can be thermally cross-linked by "nothing" so-to-speak. In other words, the functional group(s) (a22) is/are consequently not defined at all.

Even supposing that (a1) has the group (a12), due to any lack of one or more structural feature(s) for (a12) and/or (a22) the only feature present, in which both groups should be thermally cross-linkable to each other, is insufficient for a clear definition that can be reproduced.

As mentioned, Claim 1 only requires that (a12) and (a22) enter into a thermal cross-linking reaction with each other, in which not even the temperature from which this reaction starts (see, e.g. page 31, lines 10/11) is determined.

Since a person skilled in the art does not know what (a12) or (a22), if even present, must look like, (which structural features are present), said person cannot select each complementary group suitable for thermal cross-linking. Taking into consideration the entire

VIII. Certain observations on the international application

teaching of the application, in particular the experimental part, there are also grave doubts that absolutely every combination of two groups cross-linked thermally with each other or any combination of (a1) with (a7) leads to the success desired, i.e. that the problem addressed can be solved over the entire range claimed. It seems more probable that only quite certain combinations of functional groups (a12)/(a22) function (cf. overview of complementary groups on pages 8 to 10 and Example 1).

This lack of clarity is also not removed by the measure defined at the end of Claim 1, in which when the group (a12) is missing in (a1) there has to be a thermally curable component (a7) (variant II.).

Neither the chemical structure or the required amount of (a7) or the quantity ratio of (a2) to (a7) are determined and thus the entire wording, in particular the definition of (a2) is absolutely vague. Since (a7) is not defined, a corresponding group (a22) cannot be selected either. In this regard, it can also be established that it is not determined whether thermal cross-linking between (a22) and (a7) (from whatever temperature) is possible and/or actually occurs between (a2) and (a7).

Thermal cross-linkability is only required for groups (a12) and (a22).

Moreover, the description shows that the following features are essential to define the invention:

- (1) the components (a1) and (a2) are oligomer and polymer components (see page 10, line 26 and page 14, lines 13/14) and
- (2) the component (a7) involves particular polymers (page 21, lines 13 to 26) which are not thermally

VIII. Certain observations on the international application

curable due to their chemical structure but only in the presence of a cross-linking agent (page 21, line 11) and which are present in insignificant amounts of less than 40 wt. % (page 21, lines 1 to 8).

Since independent Claim 1 does not contain these features, it does not meet the requirement of PCT Article 6 in conjunction with PCT Rule 6.3(b), according to which each independent claim must include all the technical features that are necessary for the definition of the invention.

It is not clear either whether the essential components (a1), (a2) and (a7) can be used in any quantity ratios, i.e. whether this feature is essential to the invention (cf. page 11, line 20, page 14, line 18 and page 21, lines 6 to 8).

Method Claims 6 and 10 are not clear either since the way in which the primary layer or the clear varnish layer are cured is not defined. It is not clear whether only thermal curing (at which temperatures?) or only curing by actinic radiation is sufficient or whether both varieties of curing are required to solve the problem addressed (see page 31, lines 19 to 27).

According to the teaching of the only example and page 32, line 17 and page 33, line 1, both curing types seem to be necessary.

The information on page 27, lines 4/5 is obscure. It is not clear whether there are other possibilities for (a7).

VIII. Certain observations on the international application

The only example of this application also raises the question whether the composition described on page 34 actually corresponds to the invention defined in Claim 1, i.e. is as described in the invention. As demonstrated on page 13, lines 24 and 26, Ebecryl 5129 and Roskydal LS 2545 are examples for polyfunctional (?) urethane acrylates (a1), whereas Desmophen (which type?) can be understood as an example for the component (a7). It is not clear which component is the component (a2) and why.

PATENT

(Practitioner's Docket No. IN-5528)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of

Maxime Euring ALLARD
Cyrille JAECQUES
Isabelle KAUFFER

Serial No.: This application is a National
Phase of Patent Application
PCT/EP00/03401 filed 14 April 2000.

Group Art Unit: Not Assigned

Filed: Herewith

Examiner: Not Assigned

**For: COATING MATERIAL WHICH CAN BE THERMALLY CURED AND
HARDENED BY ACTINIC RADIATION AND USE THEREOF**

**Assistant Commissioner of Patents
Washington, D.C. 20231**

EXPRESS MAIL CERTIFICATE

"Express Mail" label number **EK894923428US** Date of Deposit **October 30, 2001**

I hereby certify that the following attached paper or fee

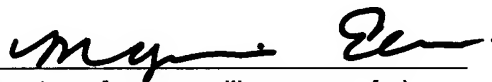
☒ **Cover page of Priority Document**

☐ **01** **Page(s)**

s being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR 1.10 on the date indicated above and is addressed to the Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

Marjorie Ellis

(Typed or printed name of person mailing paper or fee)


Signature of person mailing paper or fee)

Note: Each paper must have its own certificate and the "Express Mail" label number as a part thereof or attached thereto. When, as here, the certification is presented on a separate sheet, that sheet must (1) **be signed** and (2) **fully identify and be securely attached to the paper or fee it accompanies**. Identification should include the serial number and filing date of the application as well as the type of paper being filed, e.g.

complete application, specification and drawings, responses to rejection or refusal, notice of appeal, etc. if the serial number of the application is not known, the identification should include at least the name of the inventor(s) and the title of the invention.

Note: The label number need not be placed on each page. It should, however, be placed on the first page of each separate document, such as, a new application, amendment, assignment, and transmittal letter for a fee, along with the certificate of mailing by "Express Mail." Although the label number may be on checks, such a practice is not required. In order not to deface formal drawings it is suggested that the label number be placed on the back of each formal drawing of the drawings be accompanied by a set of informal drawings on which the label number is placed.

PATENT

(Practitioner's Docket No. IN-5528)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of

Maxime Euring ALLARD
Cyrille JAECQUES
Isabelle KAUFFERSerial No.: This application is a National
Phase of Patent Application
PCT/EP00/03401 filed 14 April 2000.

Filed: Herewith

Group Art Unit: Not Assigned

Examiner: Not Assigned

For: COATING MATERIAL WHICH CAN BE THERMALLY CURED AND
HARDENED BY ACTINIC RADIATION AND USE THEREOFAssistant Commissioner of Patents
Washington, D.C. 20231EXPRESS MAIL CERTIFICATE"Express Mail" label number EK894923428US Date of Deposit October 30, 2001

I hereby certify that the following attached paper or fee

☒ Cover page of Published PCT-application Page(s)is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR 1.10
on the date indicated above and is addressed to the Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

Marjorie Ellis

(Typed or printed name of person mailing paper or fee)


Signature of person mailing paper or fee)

Note: Each paper must have its own certificate and the "Express Mail" label number as a part thereof or attached thereto. When, as here, the certification is presented on a separate sheet, that sheet must (1) be signed and (2) fully identify and be securely attached to the paper or fee it accompanies. Identification should include the serial number and filing date of the application as well as the type of paper being filed, e.g.

complete application, specification and drawings, responses to rejection or refusal, notice of appeal, etc. if the serial number of the application is not known, the identification should include at least the name of the inventor(s) and the title of the invention.

Note: The label number need not be placed on each page. It should, however, be placed on the first page of each separate document, such as, a new application, amendment, assignment, and transmittal letter for a fee, along with the certificate of mailing by "Express Mail." Although the label number may be on checks, such a practice is not required. In order not to deface formal drawings it is suggested that the label number be placed on the back of each formal drawing of the drawings be accompanied by a set of informal drawings on which the label number is placed.

PATENT

(Practitioner's Docket No. IN-5528)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of

Maxime Euring ALLARD
Cyrille JAECQUES
Isabelle KAUFFERSerial No.: This application is a National
Phase of Patent Application
PCT/EP00/03401 filed 14 April 2000.

Filed: Herewith

Group Art Unit: Not Assigned

Examiner: Not Assigned

For: COATING MATERIAL WHICH CAN BE THERMALLY CURED AND
HARDENED BY ACTINIC RADIATION AND USE THEREOFAssistant Commissioner of Patents
Washington, D.C. 20231EXPRESS MAIL CERTIFICATE

"Express Mail" label number

EK894923428US

Date of Deposit

October 30, 2001

I hereby certify that the following attached paper or fee

☒

English Application PCT/EP 99/03401

Specification on
the abstract on

33

pages;

claims on

03

pages;

01

page(s);

drawings on

page(s).

is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR 1.10
on the date indicated above and is addressed to the Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

Marjorie Ellis

(Typed or printed name of person mailing paper or fee)



Signature of person mailing paper or fee)

Note: Each paper must have its own certificate and the "Express Mail" label number as a part thereof or attached thereto. When, as here, the certification is presented on a separate sheet, that sheet must (1) be signed and (2) fully identify and be securely attached to the paper or fee it accompanies. Identification should include the serial number and filing date of the application as well as the type of paper being filed, e.g. complete application, specification and drawings, responses to rejection or refusal, notice of appeal, etc. if the serial number of the application is not known, the identification should include at least the name of the inventor(s) and the title of the invention.

Note: The label number need not be placed on each page. It should, however, be placed on the first page of each separate document, such as, a new application, amendment, assignment, and transmittal letter for a fee, along with the certificate of mailing by "Express Mail." Although the label number may be on checks, such a practice is not required. In order not to deface formal drawings it is suggested that the label number be placed on the back of each formal drawing of the drawings be accompanied by a set of informal drawings on which the label number is placed.

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Application No. :

U.S. National Serial No. :

Filed :

PCT International Application No. : PCT/EP00/03401

VERIFICATION OF A TRANSLATION

I, the below named translator, hereby declare that:

My name and post office address are as stated below;

That I am knowledgeable in the German language in which the below identified international application was filed, and that, to the best of my knowledge and belief, the English translation of the international application No. PCT/EP00/03401 is a true and complete translation of the above identified international application as filed.

I hereby declare that all the statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the patent application issued thereon.

Date: September 26, 2001



Full name of the translator :

Andrew Harvey David SUMPTER

For and on behalf of RWS Group plc

Post Office Address :

Europa House, Marsham Way,
Gerrards Cross, Buckinghamshire,
England.

Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtpbarer Beschichtungsstoff und seine Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen thermisch und mit aktinischer Strahlung härtpbaren Beschichtungsstoff. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des neuen Beschichtungsstoffs zum Versiegeln der porösen Oberfläche von SMC (Sheet Moulded Compounds) und BMC (Bulk Moulded Compounds).

10 SMC (Sheet Moulded Compounds) und BMC (Bulk Moulded Compounds) werden seit langer Zeit für die Herstellung komplex geformter sanitärer Artikel, Haushaltsgeräte und Bauteile, insbesondere für den Automobilbau, wie Schutzbleche, Kotflügel, Türen oder Reflektoren von Lampen, verwendet. Aufgrund ihrer Struktur und ihrer stofflichen Zusammensetzung auf der Basis von
15 Glasfasern sind die SMC (Sheet Moulded Compounds) und BMC (Bulk Moulded Compounds) von hoher Temperaturbeständigkeit und ertragen Temperaturen von 190 bis 200 °C. Dabei weisen sie nur eine geringe Deformation auf. Außerdem lassen sich die komplexen Artikel mit dieser Technologie leichter und mit größerer Genauigkeit herstellen als mit verstärkten thermoplastischen
20 Kunststoffen.

Ein Nachteil der SMC (Sheet Moulded Compounds) und BMC (Bulk Moulded Compounds) ist, daß sie an ihrer Oberfläche mikroporös sind und deshalb nicht direkt beschichtet werden können, weil es in der Beschichtung bei 70 bis 80 °C
25 zur Bildung von Mikrobäschen (microbubbling, blistering) durch ausgasende Monomere wie Styrol kommt.

Um diesem Problem zu begegnen müssen aufwendige Maßnahmen ergriffen werden.

- So ist beispielsweise aus der europäischen Patentschrift EP-A-0 753 358 ein Verfahren zur Beschichtung von SMC (Sheet Moulded Compounds) und BMC (Bulk Moulded Compounds) bekannt, bei dem auf das Material zunächst eine Schicht aus einem Haftvermittler und anschließend eine gasundurchlässige
- 5 Barrierschicht aufgetragen werden. Die Barrierschicht besteht aus einem transparenten Zweikomponenten-Polyurethanlack, welche bei 60 °Celsius vollständig ausgehärtet ist. Indes kann die Barrierschicht nicht alle Anforderungen erfüllen, welche an eine Versiegelung gestellt werden.
- 10 Nach einem anderen Verfahren wird ein Pulverlack zur Versiegelung aufgetragen. Indes weisen SMC (Sheet Moulded Compounds) und BMC (Bulk Moulded Compounds) eine niedrige Wärmeleitfähigkeit auf, so daß das Pulver nicht richtig verfließt. Außerdem steigern die Temperaturen von bis zu 180 °C, die zur Vernetzung des Pulverlacks notwendig sind, in hohem Maße das Ausgasen der
- 15 Monomeren aus den Materialien. Um dies wiederum zu unterdrücken, müssen Schichtdicken von bis zu 70 µm angewandt werden. Dies ist zum einen aufgrund des höheren Materialverbrauchs unwirtschaftlich, zum anderen müssen die vernetzten Pulverlacksschichten geschliffen werden, um Oberflächenstrukturen wie Orangenhaut zu beseitigen.
- 20 Die SMC (Sheet Moulded Compounds) und BMC (Bulk Moulded Compounds) können auch mit Beschichtungsstoffen, die mit aktinischer Strahlung, insbesondere UV-Strahlung, härtpbar sind, versiegelt werden (vgl. die Patentschriften US-A-4,139,385 oder EP-A-0 262 464). Die resultierende
- 25 Versiegelung erweist sich aber oftmals als zu hart und als schlecht überlackierbar.
- Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, eine neue Versiegelung für SMC (Sheet Moulded Compounds) und BMC (Bulk Moulded Compounds) zu finden, welche die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr
- 30 länger aufweist, sondern die Bildung von Mikrobäschen (microbubbling, blistering) ohne großen Aufwand wirksam unterdrückt, eine glatte, von

Oberflächenstrukturen wie Orangenhaut freie Oberfläche aufweist, welche keine Nachbehandlung erfordert, und leicht und sicher überlackiert werden kann, ohne daß sich danach Probleme der Zwischenschichthaftung ergeben.

- 5 Demgemäß wurde der neue thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoff gefunden, enthaltend

(a1) mindestens einen Bestandteil mit

- 10 (a11) mindestens zwei funktionellen Gruppen, welche der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dienen, und gegebenenfalls

- (a12) mindestens einer funktionellen Gruppe, welche mit einer komplementären funktionellen Gruppe (a22) im Bestandteil (a2)
15 thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können,

und

(a2) mindestens einen Bestandteil mit

20

- (a21) mindestens zwei funktionellen Gruppen, welche der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dienen, und

- (a22) mindestens einer funktionellen Gruppe, welche mit einer komplementären funktionellen Gruppe (a12) im Bestandteil (a1)
25 thermische Vernetzungsreaktionen eingehen kann,

sowie gegebenenfalls enthaltend

- 30 (a3) mindestens einen Photoinitiator,

(a4) mindestens einen Initiator der thermischen Vernetzung,

(a5) mindestens einen mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbaren
Reaktivverdünner,

5

(a6) mindestens ein Lackadditiv und/oder

(a7) mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil,

10 mit der Maßgabe, daß der Beschichtungsstoff mindestens einen thermisch
härtbaren Bestandteil (a7) enthält, wenn der Bestandteil (a1) keine funktionelle
Gruppe (a12) aufweist.

Im folgenden wird der neue thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare
15 Beschichtungsstoff als „erfindungsgemäßer Beschichtungsstoff“ bezeichnet.

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Versiegelung von SMC (Sheet Moulded
Compounds) und BMC (Bulk Moulded Compounds) durch Applikation einer
Primerschicht aus einem Beschichtungsstoff und Aushärten der Primerschicht
20 gefunden, bei dem man als Beschichtungsstoff den erfindungsgemäßen
Beschichtungsstoff verwendet.

Im folgenden wird das neue Verfahren zur Versiegelung von SMC (Sheet
Moulded Compounds) und BMC (Bulk Moulded Compounds) als
25 „erfindungsgemäßes Versiegelungsverfahren“ bezeichnet.

Des weiteren wurden die neuen mit einer Primerschicht versiegelten SMC (Sheet
Moulded Compounds) und BMC (Bulk Moulded Compounds) gefunden, die mit
Hilfe des erfindungsgemäßen Versiegelungsverfahrens herstellbar sind.

30

Im folgenden werden die neuen mit einer Primerschicht versiegelten SMC (Sheet Moulded Compounds) und BMC (Bulk Moulded Compounds) als „erfindungsgemäße Compounds“ bezeichnet.

- 5 Darüber hinaus wurden die neuen Klarlackierungen und farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen gefunden, welche mit Hilfe des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs hergestellt werden können.

- 10 In folgenden werden die neuen Klarlackierungen und farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen als „erfindungsgemäße Klarlackierung“ und „erfindungsgemäße Mehrschichtlackierungen“ bezeichnet, und die entsprechenden Verfahren zu ihrer Herstellung werden als „erfindungsgemäße Lackierverfahren“ bezeichnet.

- 15 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „thermische Härtung“ die durch Hitze initiierte Härtung einer Lackschicht aus einem Beschichtungsstoff, bei der üblicherweise ein separat vorliegendes Vernetzungsmittel angewandt wird. Üblicherweise wird dies von der Fachwelt als
20 Fremdvernetzung bezeichnet. Sind die Vernetzungsmittel in die Bindemittel bereits eingebaut, spricht man auch von Selbstvernetzung. Erfindungsgemäß ist die Fremdvernetzung von Vorteil und wird deshalb bevorzugt angewandt.

- 25 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter aktinischer Strahlung Elektronenstrahlung oder vorzugsweise UV-Strahlung zu verstehen. Die Härtung durch UV-Strahlung wird üblicherweise durch radikalische oder kationische Photoinitiatoren initiiert und ist ihrem Mechanismus nach eine radikalische oder kationische Photopolymerisation.

- 30 Werden die thermische und die Härtung mit aktinischem Licht bei einem Beschichtungsstoff gemeinsam angewandt, spricht man auch von „Dual Cure“.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die sehr komplexe Aufgabe, welche der Erfindung zugrunde liegt mit Hilfe des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, des erfindungsgemäßen Versiegelungsverfahrens und der erfindungsgemäßen
5 Compounds gelöst werden konnte, wobei mit den erfindungsgemäßen Klarlackierungen und Mehrschichtlackierungen dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff noch weitere Anwendungsgebiete erschlossen werden konnten.

10 Besonders überraschend ist, daß aufgrund der Verwendung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs eine Versiegelung resultiert, welche die Bildung von Mikrobläschen (microbubbling, blistering) ohne großen Aufwand wirksam unterdrückt, eine glatte, von Oberflächenstrukturen wie Orangenhaut freie Oberfläche aufweist, welche keine Nachbehandlung erfordert, und leicht und
15 sicher überlackiert werden kann, ohne daß sich danach Probleme der Zwischenschichthaftung ergeben.

Des weiteren ist es überraschend, daß die hervorragende Überlackierbarkeit auch dann noch erhalten bleibt, wenn die Versiegelung oder Primerschicht auf
20 elektrisch leitfähigen erfindungsgemäßen Compounds mit einem Elektrotauchlack überlackiert wird. Dies ermöglicht es, die erfindungsgemäßen Compounds direkt in die unbeschichteten Automobilkarosserien einzubauen und in gleicher Weise wie die Metallteile zu beschichten, was einen ganz besonderen Vorteil der vorliegenden Erfindung darstellt.

25

Noch mehr überrascht, daß der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff sich generell hervorragend für die Lackierung auch anderer grundierter oder ungrundierter Substrate als SMC (Sheet Moulded Compounds) und BMC (Bulk Moulded Compounds) eignet.

30

Als Substrate kommen hierbei alle zu lackierenden Oberflächen, die einer kombinierten Härtung unter Anwendung von Hitze und aktinischer Strahlung zugänglich sind in Betracht, das sind z. B. Metalle, Kunststoffe, Holz, Keramik, Stein, Textil, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundene Baustoffe, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel. Demnach ist der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff auch für Anwendungen außerhalb der Automobillackierung geeignet, insbesondere für die Lackierung von Möbeln und die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating und Container Coating. Im Rahmen der industriellen Lackierungen eignet er sich für die Lackierung praktisch aller Teile für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall, Radkappen oder Felgen. Insbesondere ist der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff als Überzug von Basislacken, insbesondere Wasserbasislacken, geeignet, vorzugsweise in der Automobilindustrie.

Mit dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff können insbesondere auch grundierete oder nicht grundierete Kunststoffe wie z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) lackiert werden. Die zu lackierenden Kunststoffe können selbstverständlich auch Polymerblends, modifizierte Kunststoffe oder faserverstärkte Kunststoffe sein. Es kann auch für die Beschichtung von üblicherweise im Fahrzeugbau, insbesondere Kraftfahrzeugbau, eingesetzten Kunststoffen zum Einsatz kommen. Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen werden.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff enthält mindestens einen Bestandteil (a1) mit mindestens zwei funktionellen Gruppen (a11), welche der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dienen.

Beispiele geeigneter funktioneller Gruppen (a11) sind Epoxidgruppen oder olefinisch ungesättigte Doppelbindungen, wie sie in Vinyl-, Allyl-, Cinnamoyl-, Methacryl- oder Acrylgruppen, insbesondere Methacryl- oder Acrylgruppen, vorliegen. Bekanntermaßen werden die Epoxidgruppen für die kationische Photopolymerisation verwendet, wogegen die olefinisch ungesättigten Doppelbindungen in der Hauptsache für die radikalische Photopolymerisation in Betracht kommen. Erfindungsgemäß kann der Bestandteil (a1) Epoxidgruppen und olefinische Doppelbindungen enthalten, so daß er nach beiden Mechanismen der Vernetzung mit aktinischer Strahlung unterworfen werden kann. Es ist indes von Vorteil, ausschließlich olefinisch ungesättigte Doppelbindungen der genannten Art als funktionelle Gruppen (a11) zu verwenden.

Des weiteren kann der erfindungsgemäß zu verwendende Bestandteil (a1) mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei funktionelle Gruppen (a12), welche mit den komplementären funktionellen Gruppen (a22) des nachstehend beschriebenen Bestandteils (a2) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können, enthalten.

Beispiele geeigneter komplementärer funktioneller Gruppen (a12) und (a22) ergeben sich aus der nachfolgenden Übersicht, worin R für organische Reste steht.

Übersicht: Beispiele komplementärer funktioneller Gruppen (a12) und (a22) im

25

Bestandteil (a1) und Bestandteil (a2)

oder

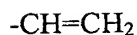
Bestandteil (a2) und Bestandteil (a1)

30

-SH

-C(O)-OH

	-NH ₂	-C(O)-O-C(O)-
	-OH	-NCO
5		-NH-C(O)-OR
		-CH ₂ -OH
		-CH ₂ -O-CH ₃
10		-NH-C(O)-CH(-C(O)OR) ₂
		-NH-C(O)-CH(-C(O)OR)(-C(O)-R)
15		-NH-C(O)-NR ₂
		= Si(OR) ₂
20		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$
	-C(O)-OH	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$
25		
	-O-C(O)-CR=CH ₂	-OH
	-O-CR=CH ₂	-NH ₂
30		-C(O)-CH ₂ -C(O)-R



- 5 Die Auswahl der jeweiligen komplementären Gruppen (a12) und (a22) richtet sich zum einen danach, daß sie keine unerwünschten durch aktinische Strahlung initiierten Reaktionen eingehen oder die Härtung mit aktinischer Strahlung nicht stören oder inhibieren, und zum anderen danach, in welchem Temperaturbereich die thermische Härtung erfolgen soll. Hierbei ist es, insbesondere im Hinblick auf
- 10 thermisch sensible Substrate wie Kunststoffe, erfindungsgemäß von Vorteil, einen Temperaturbereich zu wählen, welcher 100 °C, insbesondere 80 °C nicht überschreitet. Im Hinblick auf diese Rahmenbedingungen haben sich Hydroxylgruppen und Isocyanatgruppen als komplementäre funktionelle Gruppen als vorteilhaft erwiesen, weswegen sie erfindungsgemäß bevorzugt angewandt
- 15 werden. Besondere Vorteile resultieren, wenn die Hydroxylgruppen als funktionelle Gruppen (a12) und die Isocyanatgruppen als funktionelle Gruppen (a22) verwendet werden.

- 20 Sofern in dem Bestandteil (a1) keine funktionelle Gruppe (a12) vorhanden ist, ist in dem Beschichtungsstoff I mindestens ein thermisch härtbarer Bestandteil (a7), der nachstehend im Detail beschrieben wird, enthalten. Erfindungsgemäß ist es jedoch von Vorteil, wenn der Bestandteil (a1) mindestens eine funktionelle Gruppe (a12) enthält.

- 25 Demnach handelt es sich bei dem besonders vorteilhaften Bestandteil (a1) um eine mit aktinischer Strahlung oder thermisch härtbare oligomere oder polymere Verbindung, welche mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei und insbesondere mindestens drei Hydroxylgruppe(n) (a12) und mindestens zwei und insbesondere drei (Meth)Acrylgruppen (a11) enthält.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer oligomeren Verbindung eine Verbindung verstanden, welche im allgemeinen im Mittel 2 bis 15 sich wiederholende Grundstrukturen oder Monomereinheiten aufweist. Unter einer polymeren Verbindung wird dagegen eine Verbindung verstanden, welche im
5 allgemeinen im Mittel mindestens 10 sich wiederholende Grundstrukturen oder Monomereinheiten aufweist. Verbindungen dieser Art werden von der Fachwelt auch als Bindemittel oder Harze bezeichnet.

Im Unterschied dazu ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter einer
10 niedermolekularen Verbindung, eine Verbindung zu verstehen, welche sich im wesentlichen nur von einer Grundstruktur oder einer Monomereinheit ableitet. Verbindungen dieser Art werden von der Fachwelt im allgemeinen auch als Reaktivverdünner bezeichnet.

15 Die als Bindemittel (a1) eingesetzten Polymere bzw. Oligomere weisen üblicherweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 500 bis 50.000, bevorzugt von 1.000 bis 5.000, auf. Bevorzugt weisen sie ein Doppelbindungsäquivalentgewicht von 400 bis 2.000, besonders bevorzugt von 500 bis 900, auf. Außerdem weisen sie bei 23 °C bevorzugt eine Viskosität von
20 250 bis 11.000 mPas auf. Vorzugsweise werden sie in einer Menge von 5 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 80 Gew.-% und insbesondere 15 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs angewandt.

25 Beispiele geeigneter Bindemittel oder Harze (a1) entstammen den Oligomer- und/oder Polymerklassen der (meth)acrylfunktionellen (Meth)Acrylcopolymeren, Polyetheracrylaten, Polyesteracrylaten, Polyestern, Epoxyacrylaten, Urethanacrylaten, Aminoacrylaten, Melaminacrylaten, Silikonacrylaten und Phosphazenenacrylaten und den entsprechenden Methacrylaten. Bevorzugt werden
30 Bindemittel (a1) eingesetzt, die frei von aromatischen Struktureinheiten sind. Bevorzugt werden daher Urethan(meth)acrylate, Phosphazenen(meth)acrylate

und/oder Polyester(meth)acrylate, besonders bevorzugt Urethan(meth)acrylate, insbesondere aliphatische Urethan(meth)acrylate, eingesetzt.

Die Urethan(meth)acrylate (a1) werden erhalten durch Umsetzung eines Di- oder
5 Polyisocyanates mit einem Kettenverlängerungsmittel aus der Gruppe der
Diole/Polyole und/oder Diamine/Polyamine und/oder Dithiole/Polythiole
und/oder Alkanolamine und anschließende Umsetzung der restlichen freien
Isocyanatgruppen mit mindestens einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat oder
Hydroxyalkylester anderer ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren.

10

Die Mengen an Kettenverlängerungsmittel, Di- bzw. Polyisocyanat und
Hydroxyalkylester werden dabei bevorzugt so gewählt, daß

1.) das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den reaktiven Gruppen des
15 Kettenverlängerungsmittels (Hydroxyl-, Amino- bzw. Mercaptylgruppen)
zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt bei 2 : 1, liegt und

2.) die OH-Gruppen der Hydroxyalkylester der ethylenisch ungesättigten
Carbonsäuren in stöchiometrischer Menge in bezug auf die noch freien
20 Isocyanatgruppen des Präpolymeren aus Isocyanat und Ketten-
verlängerungsmittel vorliegen.

Außerdem ist es möglich, die Urethan(meth)acrylate herzustellen, indem zunächst
ein Teil der Isocyanatgruppen eines Di- oder Polyisocyanates mit mindestens
25 einem Hydroxyalkylester umgesetzt wird und die restlichen Isocyanatgruppen
anschließend mit einem Kettenverlängerungsmittel umgesetzt werden. Auch in
diesem Fall werden die Mengen an Kettenverlängerungsmittel, Isocyanat und
Hydroxyalkylester so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen
zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels zwischen 3 : 1 und
30 1 : 2, bevorzugt bei 2 : 1 liegt und das Äquivalentverhältnis der restlichen
NCO-Gruppen zu den OH-Gruppen des Hydroxyalkylesters 1 : 1 beträgt.

Selbstverständlich sind auch sämtliche Zwischenformen dieser beiden Verfahren möglich. Beispielsweise kann ein Teil der Isocyanatgruppen eines Diisocyanates zunächst mit einem Diol umgesetzt werden, anschließend kann ein weiterer Teil der Isocyanatgruppen mit dem Hydroxyalkylester und im Anschluß hieran können
5 die restlichen Isocyanatgruppen mit einem Diamin umgesetzt werden.

Diese verschiedenen Herstellverfahren der Urethan(meth)acrylate (a1) sind beispielsweise aus der Patentschrift EP-A-0 204 16 bekannt.

- 10 Eine Flexibilisierung der Urethan(meth)acrylate (a1) ist beispielsweise dadurch möglich, daß entsprechende isocyanat-funktionelle Präpolymere bzw. Oligomere mit längerkettigen, aliphatischen Diolen und/oder Diaminen, insbesondere aliphatischen Diolen und/oder Diaminen mit mindestens 6 C-Atomen umgesetzt werden. Diese Flexibilisierungsreaktion kann dabei vor oder nach der Addition
15 von Acryl- bzw. Methacrylsäure an die Oligomere bzw. Präpolymere durchgeführt werden.

Als Beispiele für geeignete Urethan(meth)acrylate (a1) seien auch die folgenden, im Handel erhältlichen polyfunktionellen aliphatischen Urethanacrylate genannt:

- 20
- Crodamer® UVU 300 der Firma Croda Resins Ltd., Kent, Großbritannien;
 - Genomer® 4302, 4235, 4297 oder 4316 der Firma Rahn Chemie, Schweiz;
 - Ebecryl® 284, 294, IRR351, 5129 oder 1290 der Firma UCB, Drogenbos,
25 Belgien;
 - Roskydal® LS 2989 oder LS 2545 oder V94-504 der Firma Bayer AG, Deutschland;
 - Viaktin® VTE 6160 der Firma Vianova, Österreich; oder
 - Laromer® 8861 der Firma BASF AG sowie davon abgewandelte
30 Versuchsprodukte.

Hydroxylgruppenhaltige Urethan(meth)acrylate (a1) sind beispielsweise aus den Patentschriften US-A-4,634,602 oder 4,424,252 bekannt.

Ein Beispiel für ein geeignetes Polyphosphazen(meth)acrylat (a1) ist das
5 Phosphazendimethacrylat der Firma Idemitsu, Japan.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff enthält des weiteren einen Bestandteil (a2).

10

Auch bei diesem Bestandteil (a2) handelt es sich um ein Harz im Sinne der vorstehend bei der Beschreibung der Harze (a1) aufgeführten Definition. Somit entstammen auch die Harze (a2) aus den vorstehend beschriebenen Oligomer- und Polymerklassen. Von Vorteil sind hierbei die (meth)acrylfunktionellen
15 (Meth)Acryl copolymere, welche daher erfindungsgemäß bevorzugt als Harze (a2) verwendet werden.

Vorzugsweise werden die Harze (a2) in einer Menge von 5 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 80 Gew.-% und insbesondere 15 bis 70 Gew.-%,
20 jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs I angewandt.

Die Harze (a2) enthalten mindestens zwei, insbesondere mindestens drei funktionelle Gruppen (a21), welche der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dienen. Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller
25 Gruppen (a21) sind die vorstehend beschriebenen funktionellen Gruppen (a11).

Des weiteren enthalten die Harze (a2) mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei und insbesondere mindestens drei funktionelle Gruppen (a22), welche der thermischen Vernetzung dienen. Beispiele geeigneter funktioneller Gruppen
30 dieser Art lassen sich der vorstehenden Übersicht entnehmen. Isocyanatgruppen sind hierbei besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß ganz

besonders bevorzugt als funktionelle Gruppen (a22) verwendet. Besondere Vorteile resultieren, wenn die Harze (a2) einen Gehalt an Isocyanatgruppen (a22) von 7 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 18 Gew.-% und insbesondere 9 bis 16 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Harz (a2), aufweisen.

5

Beispiele geeigneter Harze (a2) der vorstehend beschriebenen Art werden beispielsweise in den Patentschriften US-A-5,234,970, EP-A-0 549 116 oder EP-A-0 618 244 beschrieben.

- 10 Der erfindungsgemäß zu verwendende Beschichtungsstoff kann mindestens einen Photoinitiator (a3) enthalten. Wenn der Beschichtungsstoff bzw. die Primerschicht mit UV-Strahlung vernetzt werden soll, ist die Verwendung eines Photoinitiators (a3) im allgemeinen notwendig. Sofern sie mitverwendet werden, sind sie in dem Beschichtungsstoff bevorzugt in Anteilen von 0,1 bis 10 Gew.-%, 15 1 bis 8 Gew.-% und insbesondere 2 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs, enthalten.

- Beispiele geeigneter Photoinitiatoren (a3) sind solche vom Norrish II-Typ, deren Wirkungsmechanismus auf einer intramolekularen Variante der Wasserstoff- 20 Abstraktionsreaktionen beruht, wie sie in vielfältiger Weise bei photochemischen Reaktionen auftreten (beispielhaft sei hier auf Römpp Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, verwiesen) oder kationische Photoinitiatoren (beispielhaft sei hier auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, 25 Seiten 444 bis 446, verwiesen), insbesondere Benzophenone, Benzoinone oder Benzoinether oder Phosphinoxide. Es können auch beispielsweise die im Handel unter den Namen Irgacure® 184, Irgacure® 1800 und Irgacure® 500 der Firma Ciba Geigy, Grenocure® MBF der Firma Rahn und Lucirin® TPO der Firma BASF AG erhältlichen Produkte eingesetzt werden.

30

Neben den Photoinitiatoren (a3) können übliche Sensibilisatoren (a3) wie Anthracen in wirksamen Mengen verwendet werden.

Des weiteren kann der Beschichtungsstoff mindestens einen Initiator der thermischen Vernetzung (a4) enthalten. Diese bilden ab 80 bis 120 °C Radikale, welche die Vernetzungsreaktion starten. Beispiele für thermolabile radikalische Initiatoren sind organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxidcarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether. C-C-spaltende Initiatoren sind besonders bevorzugt, da bei ihrer thermischen Spaltung keine gasförmigen Zersetzungprodukte gebildet werden, die zu Störungen in der Lackschicht führen könnten. Sofern sie mit verwendet werden, liegen ihre Mengen im allgemeinen zwischen 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 8 Gew.-% und insbesondere 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs.

Darüber hinaus kann der Beschichtungsstoff mindestens einen mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbaren Reaktivverdünner (a5) enthalten.

Beispiele geeigneter thermisch vernetzbarer Reaktivverdünner (a5) sind oligomere Polyole, welche aus oligomeren Zwischenprodukten, die durch Metathesereaktionen von acyclischen Monoolefinen und cyclischen Monoolefinen gewonnen werden, durch Hydroformylierung und anschließender Hydrierung erhältlich sind.

Beispiele geeigneter cyclischer Monoolefine sind Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohexen, Cycloocten, Cyclohepten, Norbonen oder 7-Oxanorbonen; Beispiele geeigneter acyclischer Monoolefine sind in Kohlenwasserstoffgemischen enthalten, die in der Erdölverarbeitung durch Cracken erhalten werden (C₅-Schnitt).

Beispiele geeigneter, oligomerer Polyole (a5) dieser Art weisen eine Hydroxylzahl (OHZ) von 200 bis 450, ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 400 bis 1000 und ein massenmittleres Molekulargewicht M_w von 600 bis 1100 auf;

Weitere Beispiele geeigneter thermisch vernetzbarer Reaktiverdünner (a5) sind hyperverzweigte Verbindungen mit einer tetrafunktionellen Zentralgruppe, abgeleitet von Ditrिमethylolpropan, Diglycerin, Ditrिमethyloläthan, Pentaerythrit, Tetrakis(2-hydroxyethyl)methan, Tetrakis(3-hydroxypropyl)methan oder 2,2-Bis-hydroxymethyl-butandiol-(1,4) (Homopentaerythrit).

Die Herstellung dieser Reaktivverdünner (a5) kann nach den üblichen und bekannten Methoden der Herstellung hyperverzweigter und dendrimerer Verbindungen erfolgen. Geeignete Synthesemethoden werden beispielsweise in den Patentschriften WO 93/17060 oder WO 96/12754 oder in dem Buch von G. R. Newkome, C. N. Moorefield und F. Vögtle, "Dendritic Molecules, Concepts, Syntheses, Perspectives", VCH, Weinheim, New York, 1996, beschrieben.

Weitere Beispiele geeigneter Reaktivverdünner (a5) sind Polycarbonatdiole, Polyesterpolyole, Poly(meth)acrylatdiole oder hydroxylgruppenhaltige Polyadditionsprodukte.

Beispiele geeigneter reaktiver Lösemittel, welche als Reaktiverdünner (a5) verwendet werden können, sind Butylglykol, 2-Methoxypropanol, n-Butanol, Methoxybutanol, n-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethyl-ether, Diethylenglykoldiethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Trimethylolpropan, 2-Hydroxypropionsäureethylester oder

3-Methyl-3-methoxybutanol sowie Derivate auf Basis von Propylenglykol, z.B. Ethoxyethylpropionat, Isopropoxypropanol oder Methoxypropylacetat genannt.

Als Reaktivverdünner (a5), welche mit aktinischer Strahlung vernetzt werden
5 können, werden beispielsweise (Meth)Acrylsäure und deren Ester, Maleinsäure
und deren Ester bzw. Halbester, Vinylacetat, Vinylether, Vinylharnstoffe u.ä.
eingesetzt. Als Beispiele seien Alkylenglykoldi(meth)acrylat,
Polyethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Butandioldi(meth)acrylat,
Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Glycerin-tri(meth)acrylat,
10 Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Trimethylolpropandi(meth)acrylat, Styrol,
Vinyltoluol, Divinylbenzol, Pentaerythrittri(meth)acrylat,
Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Hexandioldi-
(meth)acrylat, Ethoxyethoxyethylacrylat, N-Vinylpyrrolidon, Phenoxy-
ethylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat,
15 Butoxyethylacrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Dimethylacrylamid und
Dicyclopentylacrylat, die in der EP-A-0 250 631 beschriebenen, langkettigen
linearen Diacrylate mit einem Molekulargewicht von 400 bis 4000, bevorzugt von
600 bis 2500, genannt. Beispielsweise können die beiden Acrylatgruppen durch
eine Polyoxibutylene Struktur getrennt sein. Einsetzbar sind außerdem
20 1,12-Dodecyl-diacrylat und das Umsetzungsprodukt von 2 Molen Acrylsäure mit
einem Mol eines Dimerfettalkohols, der im allgemeinen 36 C-Atome aufweist.
Geeignet sind auch Gemische der genannten Monomeren.

Bevorzugt werden als Reaktivverdünner (a5) Mono- und/oder Diacrylate, wie z.B.
25 Isobornylacrylat, Hexandioldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Laromer® 8887
der Firma BASF AG und Actilane® 423 der Firma Akros Chemicals Ltd., GB,
eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Isobornylacrylat, Hexandioldiacrylat und
Tripropylenglykoldiacrylat eingesetzt.

30 Sofern sie mit verwendet werden, werden die Reaktivverdünner (a5) in einer
Menge von vorzugsweise 2 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 65 Gew.-%

% und insbesondere 15 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs, angewandt.

Darüber hinaus kann der Beschichtungsstoff mindestens ein übliches und
5 bekanntes Lackadditiv (a6) in wirksamen Mengen, d.h. in Mengen vorzugsweise
bis zu 40 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 30 Gew.-% und insbesondere bis zu
20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs,
enthalten.

10 Beispiele geeigneter Lackadditive (a6) sind

- UV-Absorber;
- Lichtschutzmittel wie HALS-Verbindungen, Benztriazole oder
15 Oxalanilide;
- Radikalfänger;
- Katalysatoren für die Vernetzung wie Dibutylzinndilaurat oder
20 Lithiumdecanoat;
- Slipadditive;
- Polymerisationsinhibitoren;
- 25 - Entschäumer;
- Emulgatoren, insbesondere nicht ionische Emulgatoren wie alkoxylierte
Alkanole und Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische
30 Emulgatoren wie Alkalisalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbon-

säuren, Alkansulfonsäuren, und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen und Polyolen, Phenolen und Alkylphenolen;

- Netzmittel wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen,
5 Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymeré, Polyurethane oder Acrylatcopolymerisate, welche unter den Handelsnamen Modaflow® oder Disperlon® am Markt erhältlich sind;
- Haftvermittler wie Tricyclodecandimethanol;
- 10 - Verlaufmittel;
- filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate;
- 15 - Füllstoffe wie Talk, Calciumcarbonat und -sulfat, Bariumsulfat, Titandioxid oder Zinksulfid; ergänzend wird auf das Römpf Lexikon »Lacke und Druckfarben« Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, Seiten 250 bis 252, verwiesen;
- 20 - elektrisch leitfähige Pigmente wie vorbehandeltes Titandioxid oder Minatec® 40CM der Firma Merck, Darmstadt;
- Flammenschutzmittel oder
- 25 - Mattierungsmittel.

Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive (a6) werden in dem Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

Nicht zuletzt kann der Beschichtungsstoff mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil (a7) in untergeordneten Mengen enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter „untergeordneten Mengen“ Mengen zu verstehen, welche die Dual Cure-Eigenschaften des Beschichtungsstoffs nicht
5 nachteilig beeinflussen, sondern in vorteilhafterweise variieren. Sofern sie mit verwendet werden, soll ihr Anteile an dem Beschichtungsstoff im allgemeinen 40 Gew.-%, vorzugsweise 35 Gew.-% und insbesondere 30 Gew.-% nicht überschreiten.

10 Beispiele geeigneter Bestandteile (a7) sind die von den thermisch härtbaren Beschichtungsstoffen her bekannten Bindemittel und Vernetzungsmittel.

Beispiele geeigneter Bindemittel (a7) sind lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate oder
15 Acrylatcopolymerisate, Polyester, Alkyde, Aminoplastharze, Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester oder Polyharnstoffe, von denen die Acrylatcopolymerisate, die Polyester, die Polyurethane, die Polyether und die Epoxidharz-Amin-Addukte vorteilhaft sind.

20 Geeignete Bindemittel (a7) werden beispielsweise unter den Handelsnamen Desmophen® 650, 2089, 1100, 670, 1200 oder 2017 von der Firma Bayer, unter den Handelsnamen Priplas oder Pripol® von der Firma Uniqema, unter den Handelsnamen Chempol® Polyester oder Polyacrylat-Polyol von der CCP, unter
25 den Handelsnamen Crodapol® 0-85 oder 0-86 von der Firma Croda oder unter dem Handelsnamen Formrez® ER417 von der Firma Witco vertrieben.

Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (a7) sind blockierte Di- und/oder Polyisocyanate.

Beispiele geeigneter Di- und/oder Polyisocyanate für die Herstellung der blockierten Derivate (a7) sind organische Polyisocyanate, insbesondere sogenannte Lackpolyisocyanate, mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, freien Isocyanatgruppen. Bevorzugt werden

5 Polyisocyanate mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und mit Viskositäten von 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5000 und insbesondere 1000 bis 2000 mPas (bei 23°C) eingesetzt. Gegebenenfalls können den Polyisocyanaten noch geringe Mengen organisches Lösemittel, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf

10 reines Polyisocyanat, zugegeben werden, um so die Einarbeitbarkeit des Isocyanates zu verbessern und gegebenenfalls die Viskosität des Polyisocyanats auf einen Wert innerhalb der obengenannten Bereiche abzusinken. Als Zusatzmittel geeignete Lösemittel für Polyisocyanate sind beispielsweise Ethoxyethylpropionat, Amylmethylketon oder Butylacetat. Außerdem können die

15 Polyisocyanate in üblicher und bekannter Weise hydrophil oder hydrophob modifiziert sein.

Beispiele für geeignete Polyisocyanate sind beispielsweise in "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, Band 14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Seite 61 bis 70, und von W. Siefken, Liebigs Annalen der

20 Chemie, Band 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben. Beispielsweise geeignet sind die isocyanatgruppenhaltigen Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an Polyisocyanaten hergestellt werden können und die bevorzugt niederviskos sind.

25 Weitere Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindon-, Urethan-, Harnstoff- und/oder Uretidiongruppen aufweisende Polyisocyanate. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten. Vorzugsweise werden

30 aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate, insbesondere Hexamethylendiisocyanat, dimerisiertes und trimerisiertes

Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben werden, 1,8-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-oktan, 1,7-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-heptan oder 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatopropyl)cyclohexan oder Mischungen aus diesen Polyisocyanaten eingesetzt.

- 10 Ganz besonders bevorzugt werden Gemische aus Uretidion- und/oder Isocyanuratgruppen und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, wie sie durch katalytische Oligomerisierung von Hexamethylendiisocyanat unter Verwendung von geeigneten Katalysatoren entstehen, eingesetzt. Der Polyisocyanatbestandteil kann
15 im übrigen auch aus beliebigen Gemischen der beispielhaft genannten freien Polyisocyanate bestehen.

Beispiele für geeignete Blockierungsmittel sind die aus der US-Patentschrift US-A-4,444,954 bekannten Blockierungsmittel wie

20

- i) Phenole wie Phenol, Cresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorophenol, Ethylphenol, t-Butylphenol, Hydroxybenzoesäure, Ester dieser Säure oder 2,5- di-tert.-Butyl-4-hydroxytoluol;
- 25 ii) Lactame, wie ϵ -Caprolactam, δ -Valerolactam, γ -Butyrolactam oder β -Propiolactam;
- iii) aktive methylenische Verbindungen, wie Diethylmalonat, Dimethylmalonat, Acetessigsäureethyl- oder -methylester oder
30 Acetylaceton;

- iv) Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, t-Amylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonomethylether, Methoxymethanol, Glykolsäure, Glykolsäureester, Milchsäure, Milchsäureester, Methylolharnstoff, Methylolmelamin, Diacetonalkohol, Ethylenchlorohydrin, Ethylenbromhydrin, 1,3-Dichloro-2-propanol, 1,4-Cyclohexyldimethanol oder Acetocyanhydrin;
- v) Mercaptane wie Butylmercaptan, Hexylmercaptan, t-Butylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, 2-Mercaptobenzothiazol, Thiophenol, Methylthiophenol oder Ethylthiophenol;
- vi) Säureamide wie Acetoanilid, Acetoanisidinamid, Acrylamid, Methacrylamid, Essigsäureamid, Stearinsäureamid oder Benzamid;
- vii) Imide wie Succinimid, Phthalimid oder Maleimid;
- viii) Amine wie Diphenylamin, Phenyl-naphthylamin, Xylidin, N-Phenylxylidin, Carbazol, Anilin, Naphthylamin, Butylamin, Dibutylamin oder Butylphenylamin;
- ix) Imidazole wie Imidazol oder 2-Ethylimidazol;
- x) Harnstoffe wie Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff, Ethylen-thioharnstoff oder 1,3-Diphenylharnstoff;
- xi) Carbamate wie N-Phenylcarbamidsäurephenylester oder 2-Oxazolidon;
- xii) Imine wie Ethylenimin;

xiii) Oxime wie Acetonoxim, Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim, Methylethylketoxim, Diisobutylketoxim, Diacetylmonoxim, Benzophenonoxim oder Chlorohexanonoxime;

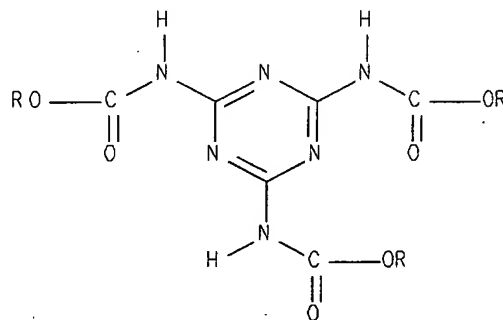
xiv) Salze der schwefeligen Säure wie Natriumbisulfit oder Kaliumbisulfit;

xv) Hydroxamsäureester wie Benzylmethacrylohydroxamat (BMH) oder Allylmethacrylohydroxamat; oder

xvi) substituierte Pyrazole, Ketoxime, Imidazole oder Triazole; sowie

Gemische dieser Blockierungsmittel, insbesondere Dimethylpyrazol und Triazole, Malonester und Acetessigsäureester oder Dimethylpyrazol und Succinimid.

Als Vernetzungsmittel (a7) können auch Tris(alkoxycarbonylamino)triazine der allgemeinen Formel 5



eingesetzt werden.

Beispiele geeigneter Tris(alkoxycarbonylamino)triazine (a7) werden in den Patentschriften US-A-4,939,213, US-A-5,084,541 oder der EP-A-0 624 577

beschrieben. Insbesondere werden die Tris(methoxy-, Tris(butoxy- und/oder Tris(2-ethylhexoxycarbonylamino)triazine verwendet.

5 Von Vorteil sind die Methyl-Butyl-Mischester, die Butyl-2-Ethylhexyl-Mischester und die Butylester. Diese haben gegenüber dem reinen Methylester den Vorzug der besseren Löslichkeit in Polymerschmelzen und neigen auch weniger zum Auskristallisieren.

Insbesondere sind Aminoplastharze, beispielsweise Melaminharze, als
10 Vernetzungsmittel (a7) verwendbar. Hierbei kann jedes für transparente Decklacke oder Klarlacke geeignete Aminoplastharz oder eine Mischung aus solchen Aminoplastharzen verwendet werden. Insbesondere kommen die üblichen und bekannten Aminoplastharze in Betracht, deren Methylol- und/oder Methoxymethylgruppen z. T. mittels Carbamat- oder Allophanatgruppen defunk-
15 tionalisiert sind. Vernetzungsmittel dieser Art werden in den Patentschriften US-A-4 710 542 und EP-B-0 245 700 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben. Überdies können die
20 Aminoplastharze auch als Bindemittel (a11) in der Basisfarbe (A1) verwendet werden.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (a7) sind beta-Hydroxyalkylamide wie N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)adipamid oder
25 N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-adipamid.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (a7) sind Siloxane, insbesondere Siloxane mit mindestens einer Trialkoxy- oder Dialkoxysilangruppe.

30 Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (a7) sind Polyanhydride, insbesondere Polysuccinsäureanhydrid.

Wenn der Beschichtungsstoff ein Harz (a1) enthält, welches keine funktionellen Gruppen (a12) aufweist, ist der Bestandteil (a7) in dem Beschichtungsstoff zwingend enthalten. Erfindungsgemäß ist es hierbei von Vorteil, wenn zu diesem
5 Zweck die vorstehend beschriebenen Bindemittel (a7) verwendet werden.

Insgesamt ist es für den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff von Vorteil, wenn die komplementären funktionellen Gruppen (a12) und (a22), insbesondere die Hydroxylgruppen und die Isocyanatgruppen, in einem molaren Verhältnis von
10 OH/NCO von 0,5 bis 2 : 1, besonders bevorzugt 0,8 bis 1,5 : 1, ganz besonders bevorzugt 0,8 bis 1,2 : 1 und insbesondere 0,8 bis 1,0 : 1 vorliegen.

Der erfindungsgemäß zu verwendende Beschichtungsstoff kann in unterschiedlichen Formen vorliegen.

15

So kann er bei entsprechender Wahl seiner vorstehend beschriebenen Bestandteile als flüssiger Beschichtungsstoff vorliegen, welcher im wesentlichen frei von organischen Lösemitteln und/oder Wasser ist. Indes kann es sich bei dem Beschichtungsstoff um eine Lösung oder Dispersion der vorstehend
20 beschriebenen Bestandteile in Wasser und/oder organischen Lösemitteln handeln. Es ist ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, daß Feststoffgehalte von bis zu 80 Gew.-%, bezogen auf den Beschichtungsstoff, eingestellt werden können.

25 Des weiteren kann der Beschichtungsstoff bei entsprechender Wahl seiner vorstehend beschriebenen Bestandteile ein Pulverklarlack sein. Dieser Pulverklarlack kann gegebenenfalls in Wasser dispergiert werden, wodurch ein Pulverslurry-Klarlack resultiert.

30 Dabei kann der Beschichtungsstoff, wenn es die Reaktivität seiner Bestandteile (a1) und/oder (a7) einerseits und (a2) andererseits zuläßt, ein

Einkomponentensystem sein. Besteht indes die Gefahr, daß die genannten Bestandteile vorzeitig thermisch vernetzen, empfiehlt es sich den Beschichtungsstoff als Zwei- oder Mehrkomponentensystem auszulegen, bei dem zumindest der Bestandteil (a2) getrennt von den übrigen Bestandteilen gelagert und erst kurz vor der Verwendung zu diesen hinzugegeben wird.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Versiegelungsverfahren wird zum Zwecke der Herstellung der erfindungsgemäßen Compounds der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff auf die Oberfläche der SMC (Sheet Moulded Compounds) oder der BMC (Block Molded Compounds) als Primerschicht appliziert.

Hierbei kann im Rahmen des erfindungsgemäßen Versiegelungsverfahrens eine oder mehrere Primerschicht(en) appliziert werden. Werden mehrere Primerschichten appliziert, können erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe unterschiedlicher stofflicher Zusammensetzung verwendet werden. In den allermeisten Fällen wird indes das angestrebte Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäßen Compounds mit einer Primerschicht erzielt.

Die Primerschicht wird in einer Naßschichtdicke aufgetragen, daß nach der Aushärtung in dem fertigen erfindungsgemäßen Compound eine Trockenschichtdicke der Versiegelung von 10 bis 100, vorzugsweise 15 bis 75, besonders bevorzugt 20 bis 55 und insbesondere 20 bis 35µm resultiert.

Die Applikation des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs zum Zwecke der Herstellung der Primerschicht kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen oder Walzen erfolgen. Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air – Heißspritzen. Die Applikation kann bei Temperaturen von max. 70 bis 80 °C durchgeführt werden, so daß geeignete Applikationsviskositäten erreicht

werden, ohne daß bei der kurzzeitig einwirkenden thermischen Belastung eine Veränderung oder Schädigungen des Beschichtungsstoffs und seines gegebenenfalls wiederaufzubereitenden Overspray eintreten. So kann das Heißspritzen so ausgestaltet sein, daß der Beschichtungsstoff nur sehr kurz in der
5 oder kurz vor der Spritzdüse erhitzt wird.

Die für die Applikation verwendete Spritzkabine kann beispielsweise mit einem gegebenenfalls temperierbaren Umlauf betrieben werden, der mit einem geeigneten Absorptionsmedium für den Overspray, z. B. dem erfindungsgemäßen
10 Beschichtungsstoff selbst, betrieben wird.

Bevorzugt wird die Applikation bei Beleuchtung mit sichtbarem Licht einer Wellenlänge von über 550 μm oder unter Lichtausschluß durchgeführt. Hierdurch werden eine stoffliche Änderung oder Schädigung des Beschichtungsstoffs I und
15 des Overspray vermieden.

Selbstverständlich können die vorstehend beschriebenen Applikationsmethoden auch bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Klarlackierung und Mehrschichtlackierungen im Rahmen der erfindungsgemäßen Lackierverfahren
20 angewandt werden.

Erfindungsgemäß wird die Primerschicht nach ihrer Applikation thermisch und mit aktinischer Strahlung ausgehärtet.

25 Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit erfolgen. Sie kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 min bis 30 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der Primerschicht oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie Lösemittel, Wasser oder Kohlendioxid, wenn der Beschichtungsstoff mit überkritischem
30 Kohlendioxid als Lösemittel appliziert worden ist. Die Ruhezeit kann durch die Anwendung erhöhter Temperaturen bis 80 °Celsius unterstützt und/oder verkürzt

werden, sofern hierbei keine Schädigungen oder Veränderungen der Primerschicht eintreten, etwa eine vorzeitige vollständige Vernetzung.

Erfindungsgemäß erfolgt die Aushärtung mit aktinischer Strahlung mit UV-
5 Strahlung oder Elektronenstrahlen. Gegebenenfalls kann sie mit aktinischer Strahlung von anderen Strahlenquellen durchgeführt oder ergänzt werden. Im Falle von Elektronenstrahlen wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre gearbeitet. Dies kann beispielsweise durch Zuführen von Kohlendioxid und/oder Stickstoff direkt an die Oberfläche der Primerschicht gewährleistet werden.

10

Auch im Falle der Härtung mit UV-Strahlung kann, um die Bildung von Ozon zu vermeiden, unter Inertgas gearbeitet werden.

Für die Härtung mit aktinischer Strahlung werden die üblichen und bekannten
15 Strahlenquellen und optischen Hilfsmaßnahmen angewandt. Beispiele geeigneter Strahlenquellen sind Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen. Deren Anordnung ist im Prinzip bekannt und kann den Gegebenheiten des Werkstücks und der Verfahrensparameter
20 angepaßt werden. Bei kompliziert geformten Werkstücken, wie sie für Automobilkarosserien vorgesehen sind, können die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche) wie Hohlräume, Falzen und anderen konstruktionsbedingte Hinterschneidungen mit Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahlern verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für
25 das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten (partiell) ausgehärtet werden.

Die Anlagen und Bedingungen dieser Härtungsmethoden werden beispielsweise
in R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and
Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kindom 1984,
30 beschrieben.

Hierbei kann die Aushärtung stufenweise erfolgen, d. h. durch mehrfache Belichtung oder Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Dies kann auch alternierend erfolgen, d. h., daß abwechselnd mit UV-Strahlung und Elektronenstrahlung gehärtet wird.

5

Auch die thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Wie bei der Härtung mit aktinischer Strahlung kann auch die thermische Härtung stufenweise erfolgen.

10 Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei einer Temperatur von 50 bis 100 °C, besonders bevorzugt 80 bis 100 °C und insbesondere 90 bis 100 °C während einer Zeit von 1 min bis zu 2 h, besonders bevorzugt 2 min bis zu 1 h und insbesondere 3 bis 30 min. Werden Substrate verwendet, welche thermisch stark belastbar sind, kann die thermische Vernetzung auch bei Temperaturen
15 oberhalb 100 °C durchgeführt werden. Im allgemeinen empfiehlt es sich, hierbei Temperaturen von 180 °C, vorzugsweise 160 °C und insbesondere 140 °C nicht zu überschreiten.

Werden die thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung zusammen
20 angewandt, können diese Methoden gleichzeitig oder alternierend eingesetzt werden. Werden die beiden Härtungsmethoden alternierend verwendet, kann beispielsweise mit der thermischen Härtung begonnen und mit der Härtung mit aktinischer Strahlung geendet werden. In anderen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, mit der Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und
25 hiermit zu enden. Der Fachmann kann die Härtungsmethode, welche für den jeweiligen Einzelfall am vorteilhaftesten ist aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche ermitteln.

Selbstverständlich können die vorstehend beschriebenen Härtungsmethoden auch
30 bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Klarlackierung und

Mehrschichtlackierungen im Rahmen der erfindungsgemäßen Lackierverfahren angewandt werden.

Die in erfindungsgemäßer Verfahrensweise erhaltenen erfindungsgemäßen
5 Compounds zeigen keinerlei Anzeichen von Mikrobläschen (microbubbling oder blistering). Ihre Oberfläche ist glatt und frei von Störungen. Ihre Überlackierbarkeit ist hervorragend, ebenso ihre thermische Stabilität: selbst bei mehrstündiger thermischer Belastung bei hohen Temperaturen wird die Oberfläche nicht geschädigt. Die erfindungsgemäßen Compounds können daher
10 direkt in unbeschichtete Automobilkarosserien eingebaut werden und zusammen mit diesen in der Linie lackiert werden.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Klarlackierung wird der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff nach dem erfindungsgemäßen
15 Lackierverfahren mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Applikationsmethoden auf die vorstehend beschriebenen grundierten oder ungrundierten Substrate appliziert und thermisch und mit aktinischer Strahlung ausgehärtet.

Die erfindungsgemäßen Klarlackierungen können auch Bestandteil der
20 erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen sein.

Zu diesem Zweck wird der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff nach dem erfindungsgemäßen Lackierverfahren nicht auf die grundierten oder ungrundierten Substrate, sondern auf mindestens eine hierauf befindliche farb- und/oder
25 effektgebende Basislacksschicht aus einem thermisch sowie gegebenenfalls mit aktinischer Strahlung härtbaren pigmentierten Beschichtungsstoff appliziert.

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe nach dem Naß-in-naß-Verfahren auf die getrocknete oder abgelüftete, indes nicht
30 ausgehärtete Basislacksschicht aufzutragen, wonach die resultierende

Klarlackschicht und die Basislackschicht gemeinsam thermisch und mit aktinischer Strahlung gehärtet werden.

Als Beschichtungsstoff für die Herstellung der Basislackschicht kommen die
5 üblichen und bekannten Basislacke, insbesondere Wasserbasislacke, in Betracht.

Beispiele geeigneter Wasserbasislacke sind aus den Patentschriften EP-A-0 089 497, EP-A-0 256 540, EP-A-0 260 447, EP-A-0 297 576, WO 96/12747, EP-A-0 523 610, EP-A-0 228 003, EP-A-0 397 806, EP-A-0 574 417, EP-A-0 531 510,
10 EP-A-0 581 211, EP-A-0 708 788, EP-A-0 593 454, DE-A-43 28 092, EP-A-0 299 148, EP-A-0 394 737, EP-A-0 590 484, EP-A-0 234 362, EP-A-0 234 361, EP-A-0 543 817, WO 95/14721, EP-A-0 521 928, EP-A-0 522 420, EP-A-0 522 419, EP-A-0 649 865, EP-A-0 536 712, EP-A-0 596 460, EP-A-0 596 461, EP-A-0 584 818, EP-A-0 669 356, EP-A-0 634 431, EP-A-0 678 536, EP-A-0 354 261,
15 EP-A-0 424 705, WO 97/49745, WO 97/49747, EP-A-0 401 565, EP-B-0 730 613 oder WO 95/14721 bekannt.

Die erfindungsgemäßen Klarlackierungen und Mehrschichtlackierungen weisen eine gute Kratzfestigkeit, Zwischenschichthaftung, Witterungsstabilität und
20 Chemikalienstabilität sowie ein hervorragendes optisches Eigenschaftsprofil auf.

Beispiel 1

25 Die Herstellung erfindungsgemäßer Compounds

Auf SMC (Sheet Moulded Compounds), wie sie für die Herstellung der Reflektoren von Automobillampen verwendet werden, wurde jeweils eine Primerschicht aus einem Beschichtungsstoff appliziert, während 6 min bei 50 bis
30 60 °C vorgetrocknet und mit UV-Strahlung (1 bis 3 Joules/cm²) und thermisch (10 min bei 90 °C) vollständig ausgehärtet. Die Primerschicht wurde in allen Fällen

in einer solchen Naßschichtdicke aufgetragen, daß in den versiegelten Compounds eine Trockenschichtdicke der Versiegelung von 25 bis 27 µm resultierte.

- 5 Der Beschichtungsstoff bestand aus 100 Gewichtsteilen eines Urethan(meth)acrylats, welches frei von Hydroxylgruppen war (Ebecryl® 5129 der Firma UCB), 100 Gewichtsteilen eines Polyesterpolyols (Desmophen® der Firma Bayer AG), 2,5 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Photoinitiators (Irgacure® 819 der Firma Ciba und Lucirin® TPO der Firma BASF AG), 0,6
10 Gewichtsteilen eines handelsüblichen UV-Absorbers und Lichtschutzmittels (Mischung aus Tinuvin® 400 und Neutral-HALS der Firma Ciba sowie einem sterisch gehinderten Phenol), 50 Gewichtsteilen eines handelsüblichen oligomeren Acrylats mit freien Isocyanatgruppen und Acrylatgruppen (Roskydal® 2545 der Firma Bayer AG) und 76 Gewichtsteilen Mikrotalk als Füllstoff. Der
15 Beschichtungsstoff wurde für die Applikation mit einem geeigneten organischen Lösemittel (Gemisch aus Butylacetat, n-Butanol und Ektapro®) auf Spritzviskosität (Festkörpergehalt etwa 30 bis 40 Gew.-%) eingestellt.

- Die in erfindungsgemäßer Verfahrensweise erhaltenen erfindungsgemäßen
20 Compounds zeigten keinerlei Anzeichen von Mikrobläschen (microbubbling oder blistering). Ihre Oberfläche war glatt und frei von Störungen. Ihre Überlackierbarkeit war hervorragend, ebenso ihre thermische Stabilität: selbst bei zweistündiger thermischer Belastung bei 190 °C wurde die Oberfläche nicht geschädigt. Die erfindungsgemäßen Compounds lieferten hervorragende
25 Reflektoren von langer Gebrauchsdauer.

Patentansprüche

1. Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtpbarer Beschichtungsstoff,
enthaltend

5

(a1) mindestens einen Bestandteil mit

10

(a11) mindestens zwei funktionellen Gruppen, welche der
Vernetzung mit aktinischer Strahlung dienen, und
gegebenenfalls

15

(a12) mindestens einer funktionellen Gruppe, welche mit einer
komplementären funktionellen Gruppe (a22) im
Bestandteil (a2) thermische Vernetzungsreaktionen
eingehen können,

und

20

(a2) mindestens einen Bestandteil mit

(a21) mindestens zwei funktionellen Gruppen, welche der
Vernetzung mit aktinischer Strahlung dienen, und

25

(a22) mindestens einer funktionellen Gruppe, welche mit einer
komplementären funktionellen Gruppe (a12) im Bestandteil
(a1) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen kann,

sowie gegebenenfalls

30

(a3) mindestens einen Photoinitiator,

- (a4) mindestens einen Initiator der thermischen Vernetzung,
- (a5) mindestens einen mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch härtbaren Reaktivverdünner,
- 5 (a6) mindestens ein Lackadditiv und/oder
- (a7) mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil,
- 10 mit der Maßgabe, daß der Beschichtungsstoff mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil (a7) enthält, wenn der Bestandteil (a1) keine funktionelle Gruppe (a12) aufweist.
2. Der Beschichtungsstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es
- 15 sich bei den funktionellen Gruppen (a11) und (a21) um olefinisch ungesättigte Gruppen oder Epoxidgruppen, insbesondere olefinisch ungesättigte Gruppen, bei den funktionellen Gruppen (a12) um Hydroxylgruppen und bei den komplementären funktionellen Gruppen (a22) um Isocyanatgruppen handelt.
- 20 3. Der Beschichtungsstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Bestandteil (a1) um ein Urethan(meth)acrylat und bei dem Bestandteil (a2) um ein (meth)acrylatfunktionelles (Meth)Acrylatcopolymerisat mit freien Isocyanatgruppen und/oder um ein
- 25 (meth)acrylatfunktionelles Polyisocyanat handelt.
4. Die Verwendung des Beschichtungsstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 für die Versiegelung von SMC (Sheet Moulded Compounds) und BMC (Bulk Moulded Compounds).
- 30

5. Die Verwendung des Beschichtungsstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 in der Kraftfahrzeugserienlackierung, der Kraftfahrzeugreparaturlackierung, der Kunststofflackierung, der Möbellackierung und der industriellen Lackierung, inklusive Coil Coatings und Container Coatings zur Herstellung von Klarlackschichten und von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen.
5
6. Verfahren zur Versiegelung von SMC (Sheet Moulded Compounds) und BMC (Bulk Moulded Compounds) durch Applikation einer Primerschicht aus einem Beschichtungsstoff und Aushärten der Primerschicht, dadurch gekennzeichnet, daß man hierbei einen Beschichtungsstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 verwendet.
10
7. SMC (Sheet Moulded Compounds) und BMC (Bulk Moulded Compounds), versiegelt mit einer Primerschicht, herstellbar mit Hilfe des Verfahrens gemäß Anspruch 6.
15
8. Verwendung der SMC (Sheet Moulded Compounds) und BMC (Bulk Moulded Compounds) gemäß Anspruch 7 für die Herstellung von Automobilteilen.
20
9. Automobile enthaltend SMC (Sheet Moulded Compounds) und BMC (Bulk Moulded Compounds) gemäß Anspruch 7.
- 25 10. Verfahren zur Herstellung einer Klarlackierung oder einer farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierung, bei dem man mindestens eine Klarlackschicht aus einem mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbaren Beschichtungsstoff auf die Oberfläche eines grundierten oder ungrundierten Substrats oder naß-in-naß auf die Oberfläche einer Basislackschicht appliziert und gegebenenfalls gemeinsam mit der
30 Basislackschicht aushärtet, dadurch gekennzeichnet, daß man als

Beschichtungsstoff den Beschichtungsstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 verwendet.

11. Klarlackierung oder farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung,
5 herstellbar mit Hilfe des Verfahrens gemäß Anspruch 10.
12. Kraftfahrzeuge, Kunststoffteile, Möbel und sonstige Teile für den privaten
oder industriellen Gebrauch, inklusive Coils und Container, enthaltend
mindestens eine Klarlackierung und/oder mindestens eine
10 Mehrschichtlackierung gemäß Anspruch 11.

Zusammenfassung

Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtpbarer Beschichtungsstoff, enthaltend mindestens einen Bestandteil (a1) mit mindestens zwei funktionellen Gruppen
5 (a11), welche der Vernetzung mit aktinischer Strahlung dienen, und gegebenenfall mindestens einer funktionellen Gruppe (a12), welche mit einer komplementären funktionellen Gruppe (a22) im Bestandteil (a2) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können, und mindestens einen Bestandteil (a2) mit mindestens zwei funktionellen Gruppen (a21), welche der Vernetzung mit aktinischer Strahlung
10 dienen, und mindestens einer funktionellen Gruppe (a22), welche mit einer komplementären funktionellen Gruppe (a12) im Bestandteil (a1) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen kann, sowie gegebenenfalls enthaltend mindestens einen Photoinitiator (a3), mindestens einen Initiator der thermischen Vernetzung (a4), mindestens einen mit aktinischer Strahlung und/oder thermisch
15 härtpbaren Reaktivverdünner (a5), mindestens ein Lackadditiv (a6) und/oder mindestens einen thermisch härtpbaren Bestandteil (a7), mit der Maßgabe, daß der Beschichtungsstoff mindestens einen thermisch härtpbaren Bestandteil (a7) enthält, wenn der Bestandteil (a1) keine funktionelle Gruppe (a12) aufweist. Der Beschichtungsstoff dient der Versiegelung von SMC (Sheet Moulded
20 Compounds) und BMC (Bulk Moulded Compounds).